



Exemple d'application d'un modèle de carbonatation in situ

Mickaël Thiery, Géraldine Villain, Sarah Goyer, Gérard Platret, Jean Luc Clement, Patrick Dangla

► To cite this version:

Mickaël Thiery, Géraldine Villain, Sarah Goyer, Gérard Platret, Jean Luc Clement, et al.. Exemple d'application d'un modèle de carbonatation in situ. Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, 2007, 270-271, pp 29-50. hal-00350471

HAL Id: hal-00350471

<https://hal.science/hal-00350471>

Submitted on 10 Jul 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Mickaël THIERY*
Géraldine VILLAIN
*Université Paris-Est, LCPC,
Paris, France*

Sarah GOYER
ENTPE, Vaulx-en-Velin, France

Gérard PLATRET
Jean-Luc CLÉMENT
Université Paris-Est, LCPC, Paris, France

Patrick DANGLA
*Université Paris-Est, Laboratoire Navier,
ENPC-LCPC-CNRS,
Champs-sur-Marne, France*

Exemple d'application d'un modèle de carbonatation *in situ*

■ RÉSUMÉ

Un modèle de carbonatation atmosphérique des bétons a été développé. Ce modèle, de nature physico-chimique et déterministe, fait appel à une description fine du mécanisme de carbonatation ; il prend en compte notamment des cinétiques chimiques, des évolutions microstructurales et hydriques induites ainsi que des transferts hydriques et ioniques. Après validation à partir de résultats d'essais de carbonatation accélérée, ce modèle est appliqué à la prévision de l'état de dégradation d'un ouvrage réel soumis à des conditions naturelles d'exposition. Les données de sortie du modèle sont comparées avec les résultats expérimentaux de suivi de la progression de la carbonatation dans l'ouvrage après 16 années d'exposition. Le modèle est ensuite utilisé pour prévoir la progression de la carbonatation pendant 100 ans. Les données d'entrée du modèle correspondent aux indicateurs de durabilité classiques mesurés sur le matériau et aux enregistrements hygrométriques qui caractérisent l'environnement. La cinétique chimique de carbonatation est ajustée à partir des profils de carbonatation mesurés sur une pâte de ciment (formulée à partir du même ciment que le béton d'ouvrage) carbonatée en conditions accélérées de laboratoire.

An Application example of an *in situ* carbonation model

■ ABSTRACT

An atmospheric carbonation model for concretes has been developed herein. This model, of the physicochemical and deterministic type, relies upon a detailed description of the carbonation mechanism; in particular, it takes into account chemical kinetics, the microstructural and hydrous evolutions induced as well as hydrous and ionic transfers. Following validation based on accelerated carbonation test results, this model is applied to predicting the state of distress for an actual structure subjected to natural exposure conditions. Model output data is then compared with the set of experimental results from the carbonation monitoring campaign within the structure after 16 years of exposure. As a next step, the model is used to predict the progression of carbonation over a 100-year period. Model input data correspond to both the classical series of durability indicators measured on the material and relative humidity recordings characterizing the environment. The chemical kinetics of carbonation have been adjusted for this purpose on the basis of carbonation profiles measured on a cement paste (derived using the same cement as that contained in the structural concrete), carbonated under accelerated laboratory conditions.

* AUTEUR À CONTACTER :

Mickaël THIERY
mickael.thiery@lcp.fr

INTRODUCTION

La carbonatation consiste en l'action du dioxyde de carbone (CO_2) de l'atmosphère qui diffuse sous forme gazeuse dans les pores du béton et se dissout en formant un acide au contact de la solution interstitielle de la pâte de ciment. Cet abaissement du pH du milieu conduit à la dissolution des

hydrates du ciment, et notamment de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) qui joue un rôle de tampon sur le pH. Lorsque la portlandite a été entièrement consommée, ou qu'elle n'est plus suffisamment accessible, le pH chute à une valeur inférieure à 9, permettant ainsi la corrosion des aciers. La carbonatation comporte également un second aspect : les microcristaux de carbonate de calcium (CaCO_3) qui se forment à partir des hydrates peuvent obturer partiellement les pores du béton et augmenter ainsi sa résistance à la pénétration des agents agressifs, tels que le CO_2 [1-4].

La façon la plus simple de prédire la durée de vie des ouvrages en béton armé (vis-à-vis de la corrosion des armatures) consiste à évaluer la durée de la phase d'initiation de la corrosion. En ce qui concerne la corrosion engendrée par la carbonatation, il s'agit de définir le temps nécessaire pour que le premier lit d'armatures soit dépassivé par l'action du CO_2 . C'est l'approche qui a été choisie par Baroghel-Bouny *et al.* [5]. Cependant, le fait de négliger la contribution de la phase de propagation de la corrosion pour le calcul de la durée de vie est sans doute abusif. En effet, cette hypothèse est trop sécuritaire [6], notamment pour les parties d'ouvrage protégées des eaux de pluie (tunnels, parkings, etc.). Dans ces conditions, les aciers peuvent être rapidement dépassivés si l'humidité relative (HR) se stabilise dans une plage où la carbonatation est optimale (généralement pour $40\% < \text{HR} < 80\%$ suivant la formulation du béton [7-10]) ; par contre, le processus de corrosion devient limitant puisque la teneur en eau du matériau est alors trop faible pour que la corrosion s'amorce [10, 11]. En revanche, l'évaluation de la durée de la phase d'initiation de la corrosion est une méthode appropriée pour connaître la durabilité des structures en extérieur qui sont soumises à des cycles d'humidification-séchage, car la phase de propagation de la corrosion est alors plus courte que la phase d'initiation [6, 11] qui est ralentie en raison de la difficulté qu'a le dioxyde de carbone à diffuser dans une zone d'enrobage trop humide ($\text{HR} > 75\%$).

On présente ici d'abord le modèle de carbonatation développé au Laboratoire central des ponts et chaussées (LCPC) [4, 12, 13]. Les mécanismes pris en compte par ce modèle sont rappelés : diffusion du CO_2 , effets microstructuraux et hydriques induits par la carbonatation, équilibres et cinétiques chimiques, transferts hydriques et ioniques, etc. Les caractéristiques physico-chimiques (données d'entrée de type « matériaux » du modèle) du béton d'ouvrage réel sont ensuite répertoriées : porosité accessible à l'eau, perméabilité à l'eau liquide, teneur en $\text{Ca}(\text{OH})_2$, courbe d'adsorption-désorption, etc. Certains de ces paramètres sont directement mesurés sur le béton d'ouvrage à partir de carottages, d'autres sont estimés grâce aux résultats obtenus sur des bétons proches de celui du pont étudié. Les conditions hydriques auxquelles l'ouvrage est soumis (données d'entrée environnementales) sont également présentées. Enfin, on procède à la simulation numérique de la carbonatation naturelle du béton d'ouvrage réel : les données de sortie du modèle (profondeurs et profils de carbonatation) sont comparées aux témoins de durée de vie mesurés sur l'ouvrage après 16 années d'exposition [14]. De plus, on propose une estimation de l'état de carbonatation à 100 ans.

Les fortes incertitudes qui pèsent sur la détermination des données d'entrée des modèles, leur caractère aléatoire, lié à la nature hétérogène du béton, et la variabilité des conditions environnementales (teneur en CO_2 dans l'atmosphère, humidité relative et température) imposent d'accompagner ce type de modèle déterministe de carbonatation d'une démarche probabiliste qui consiste à exprimer les prédictions en terme d'indice de fiabilité et/ou de probabilité de défaillance, selon la terminologie de la théorie de la fiabilité [15, 16].

ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES MODÈLES DE CARBONATATION

■ Mécanismes à intégrer dans un modèle de carbonatation naturelle

De nombreux auteurs ont signalé que le front de carbonatation était graduel et non raide : citons notamment Parrott [17, 18], Rahman et Glasser [19], Houst et Wittmann [20] et plus récemment Villain *et al.* [21-23], ainsi que Thiery *et al.* [3, 4, 24]. Ce sont les « effets cinétiques » qui adou-

cissent le front de carbonatation et expliquent que le matériau puisse être partiellement carbonaté à l'aval de la profondeur détectée par la projection de phénolphthaleïne. Ils correspondent au fait que la réaction chimique de carbonatation ne peut pas être considérée comme infiniment rapide (et donc à l'équilibre) par rapport au transfert par diffusion du gaz CO_2 . Ce phénomène est surtout marqué pour les « macrocristaux » de portlandite, dont l'accessibilité est réduite au fur et à mesure du processus de carbonatation, du fait des dépôts de carbonate de calcium à leur surface [25, 26].

Le colmatage des pores [27] est suffisamment marqué lors de la carbonatation des matériaux à base de ciment Portland de type CEM I pour qu'il soit intégré dans la modélisation. Ce colmatage est lié à la formation de carbonates de calcium de volume molaire supérieur à celui des hydrates carbonatés. Il se traduit par une baisse de la porosité. De plus, l'eau de structure libérée au cours de la carbonatation vient augmenter localement le taux de saturation dans les pores et donc accentuer cet effet de colmatage [3, 4, 28].

La carbonatation des silicates de calcium hydraté (C-S-H) ne peut pas être négligée, puisque ces hydrates représentent une partie significative de la matière carbonatable. De surcroît, leur carbonatation serait une des principales causes des modifications microstructurales provoquées par la carbonatation (baisse de porosité, modifications de l'arrangement des modes poreux, baisse de la surface spécifique, etc.). Néanmoins, notons que les effets cinétiques décrits précédemment sont moins marqués lors de la carbonatation des C-S-H, dont la microstructure est de plus grande finesse (surface spécifique plus élevée) que celle des cristaux de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [4, 25, 29].

Une modélisation de la carbonatation doit simuler avec suffisamment de précision les interactions chimiques, à travers des équilibres et/ou des cinétiques, entre les différentes espèces de la solution interstitielle pour que la prédiction de l'évolution du pH soit possible.

Pour prédire convenablement la carbonatation naturelle, les modèles doivent aussi considérer :

- les transferts hydriques pour prendre en compte les cycles d'humidification-séchage [30] ;
- les transferts ioniques qui, à l'échelle des temps de la carbonatation naturelle, expliquent notamment que la carbonatation se poursuive dans des zones complètement saturées d'eau [31].

■ Les modèles empiriques

Depuis les années 1970, pour prédire la profondeur de carbonatation X_c , de nombreux modèles empiriques ont été développés en se fondant sur les profondeurs de carbonatation X_c mesurées par projection de phénolphthaleïne sur des éprouvettes de laboratoire carbonatées sous conditions accélérées ou sur carottes d'ouvrages. Une synthèse bibliographique, assez exhaustive, a été menée par Parrott [17]. Ces modèles se présentent sous la forme :

$$X_c = A t^\lambda \quad (1)$$

où A se rapporte à des données de type « matériau » (rapport massique E/C, dosage en ciment, résistance mécanique, etc.). λ est généralement pris égal à 0,5.

Il faut souligner que les premières échéances de mesure de X_c (en général, 7 jours pour la carbonatation accélérée et quelques années pour la carbonatation *in situ*), qui sont utilisées pour caler une loi empirique, sont généralement déjà trop tardives et ne permettent pas d'identifier le comportement du matériau pour de courtes durées d'exposition au CO_2 . Il est donc possible qu'une évolution en racine carrée du temps ne soit que la caractéristique d'un comportement asymptotique. De surcroît, de nombreuses investigations (par exemple Daimon *et al.* [32, 33]) attestent que les cycles d'humidification-séchage tendent à réduire la vitesse de carbonatation, en abaissant le paramètre λ jusqu'à des valeurs proches de 0,25 - 0,35.

La loi (1) a été corrigée par Daimon *et al.* [32] :

$$\begin{cases} X_c = 0 & \text{pour } 0 \leq t \leq t_i \\ X_c = A(t - t_i)^\lambda & \text{pour } t \geq t_i \end{cases} \quad (2)$$

en soustrayant une phase d'initiation de la carbonatation (durée t_i) pour tenir compte d'une période de séchage du matériau quand la diffusion du CO_2 est initialement bloquée par des pores capillaires saturés d'eau. Compte tenu des effets des cinétiques chimiques (mis notamment en évidence expérimentalement par Thiery *et al.* [24]), cet ajustement pourrait aussi être attribué à la non-instantanéité des réactions chimiques, puisqu'un certain temps t_i est alors nécessaire pour que la carbonatation complète de la surface exposée ait lieu.

Face à la grande diversité des liants cimentaires utilisés de nos jours, notamment dans les bétons à caractère environnemental, les données d'entrée « matériau » de ces modèles empiriques (E/C, teneur en ciment, résistance mécanique à la compression, etc.) ne sont plus pertinentes pour traduire la complexité de la durabilité des matériaux cimentaires. Par exemple, les additions minérales couramment utilisées consomment une partie de la portlandite par l'intermédiaire de réactions pouzzolaniques (cas des cendres volantes), tout en conférant au matériau une porosité réduite et de bonnes propriétés mécaniques grâce à la finesse des particules utilisées (cas des fumées de silice). Ainsi, alors que, d'un point de vue strictement chimique, ces matériaux dits « environnementaux » (puisque'ils sont formulés à partir d'une quantité moindre de clinker) risquent d'être moins durables en raison d'une plus faible teneur en portlandite, ils constituent, d'un point de vue physique, une barrière efficace à la pénétration du CO_2 . À ce titre, il convient de citer les travaux de Tsukayama [34], Paillère *et al.* [35], Roper *et al.* [36] et Skjolsvold *et al.* [37]. Un compromis doit donc être trouvé pour les formuler convenablement en vue d'assurer leur durabilité. Les modèles physico-chimiques, où interviennent directement comme données d'entrée des indicateurs de durabilité physiques (comme la porosité, la perméabilité, etc.) et chimiques (comme la teneur en portlandite), peuvent actuellement répondre à ce genre de problématique.

L'hygrométrie de l'environnement, les conditions de cure et la concentration en CO_2 dans l'atmosphère sont des variables essentielles qui ne sont généralement pas prises en compte dans les modèles empiriques. C'est pourquoi ces modèles ne sont utilisables que pour une certaine concentration en CO_2 et des conditions climatiques pour lesquelles ils ont été calés et validés. Il est cependant indispensable qu'un modèle de carbonatation fasse intervenir ces paramètres environnementaux comme données d'entrée, pour permettre notamment une prédiction associée à des conditions extérieures quelconques.

Le caractère empirique de ces modèles implique un appui sur des bases techniques anciennes, maintenant dépassées. C'est pourquoi les chercheurs examinent des approches théoriques qui, lorsqu'elles sont simplifiées, débouchent sur des modèles analytiques intégrant comme données d'entrée des indicateurs « performantiels » de durabilité physico-chimiques, essentiellement la porosité, la perméabilité à l'eau liquide, l'état hydrique et la teneur en matière carbonatable.

■ Un modèle analytique à front raide sans prise en compte des cycles d'humidification-séchage : le modèle de Papadakis

Le modèle de Papadakis *et al.* [38-40] est un modèle analytique à front de carbonatation raide qui repose sur l'hypothèse que les réactions chimiques de carbonatation sont instantanément à l'équilibre. Si on ne considère que la carbonatation de la portlandite, la loi régissant un tel processus s'écrit à tout instant et en tout point du matériau :

$$([\text{CO}_2] - [\text{CO}_2]_{\text{eq}}) \cdot n_{\text{Ca(OH)}_2} = 0 \quad (3)$$

sous les conditions :

$$\begin{cases} [\text{CO}_2] - [\text{CO}_2]_{\text{eq}} \geq 0 \\ n_{\text{Ca(OH)}_2} \geq 0 \end{cases} \quad (4)$$

où $n_{\text{Ca(OH)}_2}$ est la teneur en portlandite (moles par unité de volume de matériau), $[\text{CO}_2]$ est la concentration en CO_2 dans les pores (moles par unité de volume de phase gazeuse) et $[\text{CO}_2]_{\text{eq}}$ est

la concentration en CO_2 à l'équilibre. Sa valeur est très faible ($\approx 3 \times 10^{-15} \text{ mol.L}^{-1}$ selon Thiery *et al.* [4, 12, 24]), indiquant ainsi que, si le mécanisme de carbonatation est instantané, les phases CO_2 et Ca(OH)_2 ne peuvent pas coexister.

Ainsi, le front de carbonatation sépare une zone intacte où $n_{\text{Ca(OH)}_2} = n_{\text{Ca(OH)}_2}^0$ (teneur initiale en portlandite) et $[\text{CO}_2] \approx 0$, d'une zone entièrement carbonatée où $n_{\text{Ca(OH)}_2} = 0$. On montre que ce front de carbonatation localisé en $x = X_C(t)$ progresse suivant une loi en racine carrée du temps dont les coefficients peuvent être explicités en fonction de données physico-chimiques caractéristiques de l'environnement et du matériau :

$$X_C(t) = \sqrt{\frac{2[\text{CO}_2]_0 D_{\text{CO}_2}}{n_{\text{Ca(OH)}_2}^0}} \sqrt{t} \quad (5)$$

où D_{CO_2} est le coefficient de diffusion effectif du CO_2 . Il existe plusieurs expressions analytiques (en fonction de deux variables, l'une exprimant la porosité et l'autre la teneur en eau du matériau) qui ont été proposées dans la littérature pour évaluer ce paramètre de transfert (Millington [41], Papadakis *et al.* [39], Thiery *et al.* [4, 24, 42]). On utilisera par la suite l'expression établie par Thiery *et al.*

Cette approche de la carbonatation reste problématique car l'existence d'un front raide de carbonatation est remise en cause par les profils expérimentaux [3, 4, 17-24], qui indiquent que le matériau peut être partiellement carbonaté à l'aval du front détecté par la projection de phénolphthaleïne. Par ailleurs, cette modélisation en racine carrée du temps n'est pas adaptée à la prédiction de l'état de carbonatation d'un matériau soumis à des cycles d'humidification-séchage [33].

■ État de l'art des modèles numériques de carbonatation

Il existe plusieurs modèles numériques qui intègrent, de manière plus ou moins complète, ces différentes exigences, généralement selon une approche physico-chimique pour réduire le caractère empirique des prédictions.

Le modèle de Sætta *et al.* [43] est un modèle 1D qui permet de simuler la profondeur de carbonatation en tenant compte des transferts hydriques et thermiques dans le béton. Les auteurs considèrent la carbonatation de la portlandite avec une cinétique globale pour la réaction $\text{CO}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, dont la vitesse croît en fonction de la concentration en CO_2 et diminue avec le degré d'avancement, pour tenir compte du fait que la carbonatation est freinée au cours du processus, du fait de la limitation de l'accessibilité des cristaux de Ca(OH)_2 . Les simulations numériques indiquent ainsi logiquement que le front de carbonatation n'est pas raide. Toutefois, en ne décomposant pas suffisamment le mécanisme de carbonatation, Sætta *et al.* ne peuvent pas prédire la chute du pH. De plus, les auteurs négligent la chute de la porosité attribuable au phénomène de carbonatation, la prise en compte du colmatage des pores n'ayant lieu qu'à travers l'augmentation de la teneur en eau liquide due à la libération de l'eau chimiquement liée à Ca(OH)_2 . Il faut noter que Sætta *et al.* [44] ont ensuite élargi le champ d'application du modèle à des configurations géométriques à deux dimensions, comme au niveau de l'angle d'une structure. Plus tard, Steffens *et al.* [45] ont complété la modélisation de Sætta *et al.* en améliorant la description des transferts hydriques. Ils introduisent notamment une loi de sorption analytique qui relie la teneur en eau à l'humidité relative des pores. En plus d'une simulation de la carbonatation naturelle d'éléments de structure 2D exposés à des conditions environnementales variables, le modèle est directement utilisé pour évaluer le risque réel de corrosion suivant l'état hydrique du matériau. Enfin, récemment, Sætta et Vitaliani [6, 46] ont procédé à une étude de sensibilité du modèle de Sætta *et al.* en tenant compte de la variabilité des paramètres d'entrée.

Le modèle de Ishida et Maekawa [47] permet de simuler les fluctuations du pH en introduisant les équilibres en solution entre les espèces qui proviennent de la dissolution-dissociation du CO_2 (H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-}), les ions calcium (Ca^{2+}) et les ions hydroxydes (OH^-). Les auteurs choisissent

sent d'attribuer une cinétique à la seule réaction de précipitation des carbonates de calcium CaCO_3 . Bien que cette démarche permette d'obtenir la propagation d'un front de carbonatation graduel en modulant la constante de vitesse de la loi cinétique, elle ne semble pas judicieuse puisqu'on admet généralement en chimie que la précipitation du carbonate de calcium est quasiment immédiate, comparativement aux processus de dissolution tels que celui de la portlandite. Par ailleurs, Ishida et Maekawa tiennent compte, sur les matériaux à base de ciment Portland de type CEM I, du colmatage des pores par la réduction de porosité provoquée par la carbonatation : ils utilisent à cet effet la loi de Saeki *et al.* [48] qui relie la réduction de porosité au degré de carbonatation de la portlandite, la carbonatation des C-S-H n'étant pas prise en compte. Cette description de la carbonatation est implantée dans le code de calcul DuCOM [49] pour coupler la carbonatation avec l'évolution de l'hydratation et de la microstructure au cours de la prise du matériau, ainsi qu'avec les transferts hydriques.

Bary et Sellier [31] proposent un modèle qui couple les transferts de CO_2 en phase gazeuse avec les transferts de l'eau liquide et des ions calcium Ca^{2+} en solution aqueuse. Comme la carbonatation repose sur une décalcification-dissolution de la matrice cimentaire due à la diminution de la concentration des ions Ca^{2+} dans la solution interstitielle (compte tenu de la précipitation de CaCO_3), Bary et Sellier utilisent un modèle chimique de lixiviation des hydrates [50] gouverné par la seule concentration en ions Ca^{2+} . Cette approche permet de prendre en compte la carbonatation de l'ensemble des phases hydratées : la portlandite, les C-S-H, l'ettringite (AFt ou trisulfoaluminate) et le monosulfoaluminate (AFm). Ce modèle est appliqué à un béton à base de CEM I, en conditions de carbonatation accélérées. Barry et Sellier observent qu'un transport des ions Ca^{2+} , par diffusion en phase aqueuse et par convection dans le mouvement d'ensemble de l'eau liquide, se manifeste de la zone non carbonatée (riche en Ca^{2+}) vers la zone carbonatée (pauvre en Ca^{2+}), induisant de ce fait un début de décalcification et donc d'augmentation de la porosité à l'aval du front de carbonatation. Les auteurs introduisent une cinétique chimique (par commodité numérique) qui correspond à la précipitation de la calcite ; néanmoins, la constante de vitesse utilisée est telle que la formation de calcite est quasi instantanée. Sinon, les autres réactions chimiques (dissolution de la portlandite et des C-S-H) sont à l'équilibre. Cette quasi-absence de cinétique chimique se traduit par des fronts de carbonatation relativement raides. Avec ce modèle, la formation de carbonate de calcium en zone carbonatée conduit à des variations importantes de porosité, voire à l'annulation de cette variable au droit du front de carbonatation. Plus récemment, Bary [51] complète son modèle en intégrant les effets cinétiques liés à la formation d'une gangue de CaCO_3 autour des cristaux de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, dont la dissolution est ainsi freinée. Cette manière de prendre en compte la cinétique de dissolution des cristaux de portlandite a été également introduite dans le modèle de carbonatation développé au LCPC [4, 12, 13, 52].

Certains auteurs se sont attachés à considérer la présence de fissures qui sont provoquées par les différentes formes de retrait que connaît le béton depuis son jeune âge (retraits d'origine chimique, thermique, mécanique et hydrique). La microfissuration peut être prise en compte indirectement à travers les propriétés du matériau (porosité, coefficient de diffusion, perméabilité, etc.) qui évoluent, tandis que la diffusion du CO_2 dans les macrofissures peut être simulée avec une modélisation 2D. Isgor et Razaqpur [53] adoptent cette deuxième solution avec une modélisation par des éléments finis pour décrire la carbonatation, couplée aux transferts hydriques et thermiques, sur des structures fissurées. Ces auteurs montrent l'impact notable de la présence de macrofissures sur la pénétration de la carbonatation, dont la profondeur peut être localement triplée.

Enfin, signalons le modèle de Miragliotta [54] qui tient compte des réactions d'hydratation et de carbonatation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et des C-S-H, ainsi que des caractéristiques microstructurales (par exemple l'effet de paroi lié à une dessiccation précoce du parement ou au mauvais arrangement des granulats au voisinage du coffrage) et de composition (formulation et compacité) du matériau. Ce modèle traduit l'évolution temporelle de la profondeur de carbonatation dans des conditions de diffusion isothermes, lorsqu'un équilibre hydrique entre le matériau et le milieu environnant est

atteint. Cette relation ne suit pas rigoureusement une loi en racine carrée du temps, puisqu'elle prend en compte l'évolution temporelle de la porosité au cours des réactions chimiques d'hydratation et de carbonatation.

MODÉLISATION DE LA CARBONATATION DÉVELOPPÉE AU LCPC

■ Aspects cinétiques

Un modèle de carbonatation a été développé au LCPC par Thiery *et al.* [4, 12, 13, 42, 55-58]. Il intègre les effets cinétiques liés à la réduction d'accessibilité des cristaux de portlandite au cours du processus, la carbonatation des C-S-H, les modifications microstructurales, l'apport d'eau par carbonatation, ainsi que les transferts hydriques et ioniques. Ce modèle s'inscrit dans le cadre de l'approche performantielle de la prédiction de la durée de vie des ouvrages en béton armé [5] en assurant une bonne concordance entre les indicateurs de durabilité et les données d'entrée, ainsi que les témoins de durée de vie et les données de sortie [58].

Les réactions chimiques traduisant la carbonatation de la portlandite (dissolution et dissociation du CO_2 en solution aqueuse, dissolution de Ca(OH)_2 et précipitation de CaCO_3) sont écrites à l'échelle des hydrates, en faisant intervenir les surfaces réactives lorsque les réactions sont hétérogènes. L'originalité de ce modèle est essentiellement d'introduire deux cinétiques chimiques pour les réactions les plus limitantes en terme de vitesse, en accord avec l'étude des cinétiques du mécanisme réactionnel de carbonatation de Ca(OH)_2 [59] : une cinétique pour la dissociation de H_2CO_3 en phase aqueuse et surtout une cinétique de dissolution de la portlandite Ca(OH)_2 qui dépend fortement de la réduction d'accessibilité liée à la formation des carbonates de calcium. Les autres réactions en solution aqueuse (dissolution du CO_2 , dissociation de H_2CO_3 , etc.) sont considérées à l'équilibre et vérifient donc la loi d'action de masse qui relie entre elles les concentrations $[i]$ des espèces en solution dans les pores :

$$\prod_i [i]^{v_i} = K_i \quad (6)$$

où v_i est un réel et K_i une constante thermodynamique. v_i et K_i sont des caractéristiques de la réaction chimique considérée.

La précipitation de CaCO_3 est également considérée à l'équilibre du fait du caractère relativement instantané des phénomènes de précipitation par rapport aux phénomènes de dissolution.

En assimilant les amas de cristaux de Ca(OH)_2 à des sphères monodispersées, Thiery *et al.* [4, 12, 13] démontrent que la cinétique de dissolution de Ca(OH)_2 , gênée par la formation d'une gangue de plus en plus épaisse de CaCO_3 , prend la forme suivante :

$$\xi^0 = - \frac{s(\kappa)}{\frac{1}{h} + \frac{R(\kappa)}{R_C(\kappa)} \left(\frac{R_C(\kappa) - R(\kappa)}{D} \right)} \ln \left(\frac{K_p}{[\text{OH}^-]^2 [\text{Ca}^{2+}]} \right) \quad (7)$$

où ξ^0 est le taux d'avancement ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$) de la réaction de dissolution de Ca(OH)_2 . h est une constante de vitesse qui exprime l'effet cinétique lié à la seule activation chimique de la réaction de dissolution de Ca(OH)_2 . Le rayon des sphères de portlandite R (initialement égal à R_0) diminue au cours de la carbonatation. La gangue de calcite est de rayon extérieur R_C . s est la surface des sphères de portlandite par unité de volume de matériau poreux. D caractérise la diffusion des ions à travers la gangue de CaCO_3 et traduit donc l'effet cinétique lié à la réduction d'accessibilité des cristaux de Ca(OH)_2 . On peut exprimer R , R_C et s en fonction de la fraction molaire κ de Ca(OH)_2 carbonatée :

$$\kappa = 1 - n_{\text{Ca(OH)}_2} / n_{\text{Ca(OH)}_2}^i \quad (8)$$

où $n_{\text{Ca(OH)}_2}^i$ est la teneur initiale en Ca(OH)_2 (mol.m^{-3} , moles par unité de volume de béton).

On obtient les relations suivantes, où \bar{v}_i est le volume molaire du cristal (Ca(OH)_2 ou CaCO_3) :

$$R = R_0(1 - \kappa)^{1/3} \quad R_C = R_0 \left(1 - \kappa + \frac{\bar{v}_{\text{CaCO}_3}}{\bar{v}_{\text{Ca(OH)}_2}} \kappa \right)^{1/3} \quad s = \frac{3}{R_0} n_{\text{Ca(OH)}_2}^i \bar{v}_{\text{Ca(OH)}_2} (1 - \kappa)^{2/3}$$

Il convient de noter que les volumes molaires de Ca(OH)_2 et CaCO_3 sont proches : $37 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ pour la forme cristalline « calcite » de CaCO_3 , contre $33 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ pour Ca(OH)_2 . Ainsi, on peut légitimement considérer que $R_C \approx R_0$ dans la description de la cinétique chimique. Par contre, cette hypothèse est irréaliste dans l'écriture des bilans de volume qui doivent traduire le colmatage des pores (baisse de porosité) au cours du processus de carbonatation.

Le taux d'avancement de la réaction de dissolution de Ca(OH)_2 (équation (7)) prend alors la forme simplifiée suivante :

$$\xi^0 = -\frac{3h}{R_0} n_{\text{Ca(OH)}_2}^i \bar{v}_{\text{Ca(OH)}_2} \frac{(1 - \kappa)^{2/3}}{1 + \frac{hR_0}{D} (1 - \kappa)^{1/3} [1 - (1 - \kappa)^{1/3}]} \ln \left(\frac{K_p}{[\text{OH}^-]^2 [\text{Ca}^{2+}]} \right) \quad (9)$$

Retenant les paramètres h , D et R_0 proposés par Thiery [4], en accord avec les résultats recensés dans la littérature et les données de calibration correspondant à la carbonatation accélérée d'une pâte de ciment CEM I, la quantité hR_0/D est égale à $1,12 \cdot 10^6$. On établit ainsi que :

$$\frac{hR_0}{D} [1 - (1 - \kappa)^{1/3}] > 1000$$

pour

$$\kappa \geq 3 \cdot 10^{-2}$$

Ce faisant, il est possible de simplifier l'équation (9) sous la forme suivante :

$$\xi^0 = -\frac{3D}{R_0^2} n_{\text{Ca(OH)}_2}^i \bar{v}_{\text{Ca(OH)}_2} \frac{(1 - \kappa)^{1/3}}{[1 - (1 - \kappa)^{1/3}]} \ln \left(\frac{K_p}{[\text{OH}^-]^2 [\text{Ca}^{2+}]} \right) \quad (10)$$

L'écriture (10) de la cinétique de dissolution de Ca(OH)_2 ne fait plus intervenir la constante de vitesse h . Le seul effet cinétique pris en compte est donc la réduction d'accessibilité des cristaux de Ca(OH)_2 du fait de la précipitation d'une couche de CaCO_3 de plus en plus épaisse.

Le logarithme népérien dans l'équation (10) représente l'affinité chimique de la réaction de dissolution de Ca(OH)_2 , c'est-à-dire son moteur cinétique. En considérant que la dissolution de Ca(OH)_2 est la seule étape limitante dans le mécanisme réactionnel de carbonatation de ce cristal (les autres réactions sont à l'équilibre) et en appliquant la règle de van't Hoff¹, le taux d'avancement s'écrit sous la forme suivante, plus conventionnelle pour les chimistes :

$$\xi^0 = -\frac{1}{\tau} n_{\text{Ca(OH)}_2}^i \bar{v}_{\text{Ca(OH)}_2} \frac{(1 - \kappa)^{1/3}}{[1 - (1 - \kappa)^{1/3}]} ([\text{CO}_2] - [\text{CO}_2]_{\text{eq}}) \quad (11)$$

où $[\text{CO}_2]$ est la concentration en CO_2 dans la phase gazeuse. $[\text{CO}_2]_{\text{eq}}$ est la concentration en CO_2 en phase gazeuse lorsque le mécanisme de carbonatation est globalement à l'équilibre (équilibre du système CO_2 - Ca(OH)_2 - CaCO_3). L'équation (11) indique que l'écart entre la concentration en CO_2 dans la phase gazeuse et la concentration en CO_2 à l'équilibre est le moteur de la cinétique chimique.

Dans l'équation (11), τ est le temps caractéristique de la réaction chimique de dissolution de Ca(OH)_2 . Il représente les effets cinétiques qui sont liés à la réduction d'accessibilité des cristaux de Ca(OH)_2 , qui sont exprimés à travers les paramètres D et R_0 .

¹ La règle de van't Hoff indique que le taux d'avancement d'une réaction du type $aA + bB \rightarrow cC + dD$ est proportionnel à $[A]^a [B]^b / [C]^c [D]^d$.

On suppose que τ ne dépend que de la nature chimique du ciment, les effets de formulation du matériau étant traduits par la porosité et la teneur initiale en portlandite. Remarquons que cette hypothèse revient à ne pas prendre en compte l'influence de la formulation du matériau (le rapport E/C notamment) sur la valeur moyenne du rayon R_0 des cristaux de Ca(OH)_2 . Bien que de nombreuses études s'accordent pour montrer que la taille des cristaux de portlandite est liée au rapport E/C, cette hypothèse reste acceptable étant donné que ce modèle de carbonatation est peu sensible au paramètre R_0 , comme ont pu le montrer Thiery *et al.* [4, 58] sur la base d'une étude de sensibilité, ainsi que Duprat *et al.* [60] à partir d'une analyse probabiliste détaillée des « facteurs d'importance » des données d'entrée du problème.

En outre, on démontre que $[\text{CO}_2]_{\text{eq}} \ll [\text{CO}_2]$, même pour des conditions naturelles de carbonatation [4, 12]. Pour tenir compte de la disponibilité de l'eau liquide, qui permet la dissolution du CO_2 de la phase gazeuse dans l'eau interstitielle des pores, on pondère la cinétique (11) par le produit entre la porosité et le taux de saturation ϕS . Le taux d'avancement (11) s'écrit donc sous la forme simplifiée suivante :

$$\xi^0 = -\frac{\phi S}{\tau} n_{\text{Ca(OH)}_2}^i \bar{v}_{\text{Ca(OH)}_2} \frac{(1-\kappa)^{1/3}}{[1-(1-\kappa)^{1/3}]} [\text{CO}_2] \quad (12)$$

La cinétique de carbonatation des C-S-H est supposée du premier ordre par rapport à la concentration en CO_2 en phase gazeuse. Ainsi, le taux de consommation des C-S-H est :

$$\zeta^0 = -\frac{\phi S}{\tau_{\text{CSH}}} [\text{CO}_2] \quad (13)$$

Dans (13), τ_{CSH} est le temps caractéristique de la réaction chimique de carbonatation des C-S-H. τ_{CSH} est identifié à partir des travaux de Grandet [29] portant sur la carbonatation de C-S-H pur. On trouve $\tau_{\text{CSH}} = 3\,000$ s.

Les équations (12) et (13) indiquent que les carbonatations de Ca(OH)_2 et des C-S-H s'effectuent simultanément, mais à des vitesses différentes.

Étant donné que la stoechiométrie des C-S-H est supposée être $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_z$, le taux de précipitation de CaCO_3 au cours de la carbonatation des C-S-H est égal à :

$$\left(\frac{dn_{\text{CaCO}_3}}{dt} \right)_{\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_z} = -3 \zeta^0$$

■ Description des transferts en phases gazeuse et liquide

La diffusion du CO_2 à travers la phase gazeuse du béton est un phénomène majeur qui conditionne la progression de la carbonatation. Il est caractérisé par un coefficient de diffusion effectif D_{CO_2} . Celui-ci a été calibré par Thiery [4, 42] en fonction de la porosité et du taux de saturation à partir d'une loi prenant la forme suivante :

$$D_{\text{CO}_2} = D_{\text{CO}_2}^0 \phi^a (1-S)^b \quad (14)$$

avec $a = 2,74$ et $b = 4,20$. $D_{\text{CO}_2}^0$ est le coefficient de diffusion du CO_2 hors milieu poreux ($1,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Les transferts hydriques sont décrits à partir du seul mouvement de l'eau liquide par capillarité. Cette approche fut à l'origine proposée par Mainguy *et al.* [61]. Elle est applicable pour une large gamme de bétons (des bétons à hautes performances aux bétons ordinaires) si l'humidité relative ambiante reste supérieure à 50 % [42]. La perméabilité intrinsèque à l'eau liquide est estimée par la méthode de Katz-Thompson [62-64].

En faisant varier l'humidité relative extérieure h_r^{ext} en conditions isothermes, le taux de saturation en eau liquide S d'un béton évolue. Une augmentation de h_r^{ext} conduit à une condensation de la

vapeur d'eau (adsorption) et à une augmentation de S , tandis qu'une diminution de h_r^{ext} engendre une évaporation de l'eau liquide (désorption) et une diminution de S . Ce taux de saturation du matériau a une forte influence sur la progression de la carbonatation dans le béton. En effet, la fraction gazeuse disponible pour le transfert du CO_2 est $\phi(1-S)$. Ainsi, si le matériau est saturé d'eau ($S \rightarrow 1$), la diffusion du CO_2 n'est possible qu'à travers la solution interstitielle, ce qui freine considérablement la progression de la carbonatation. *A contrario*, si le taux de saturation est trop faible ($S \rightarrow 0$), la dissolution du CO_2 est fortement limitée et la cinétique de carbonatation des hydrates est très lente.

Les courbes donnant l'humidité relative en fonction du taux de saturation à température constante sont appelées isothermes d'adsorption ou de désorption. Différentes courbes d'adsorption-désorption de matériaux cimentaires (pâtes de ciment et bétons) sont présentées et analysées par Baroghel-Bouny [65, 66]. Afin d'exprimer le taux de saturation S suivant h_r^{ext} , on utilise une fonction à trois paramètres λ , μ et ν définie par van Genuchten [67] :

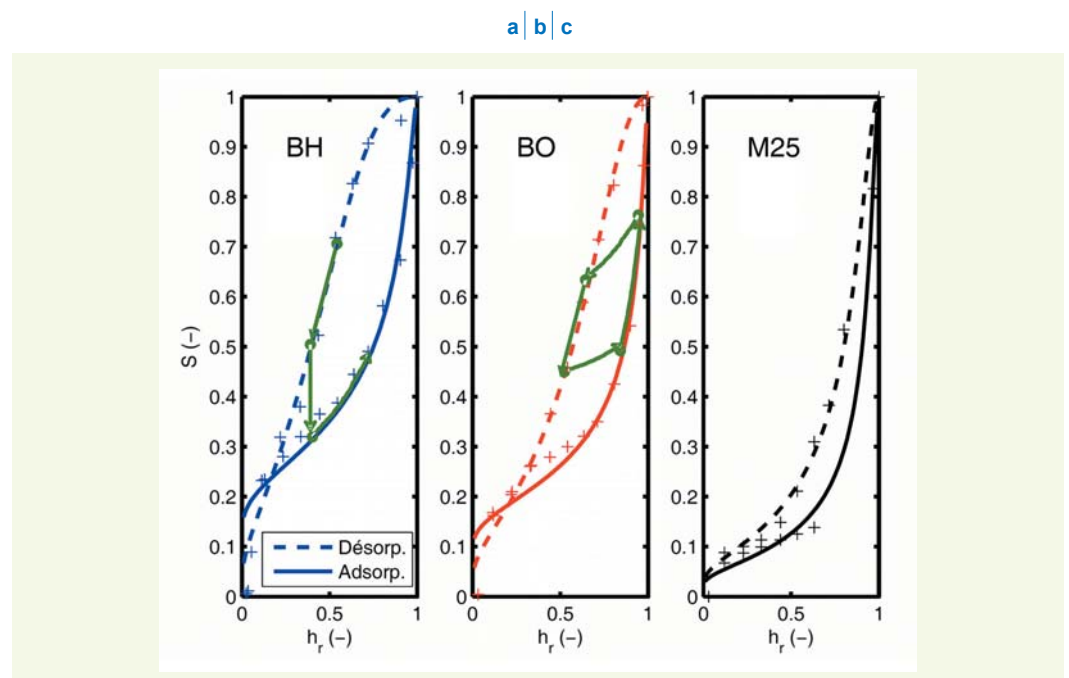
$$S = \left[1 + (-\lambda \ln h_r)^{\nu} \right]^{-\mu} \quad (15)$$

Van Genuchten propose de relier les paramètres ν et μ à partir de la relation suivante :

$$\nu = \frac{1}{1-\mu}$$

La **figure 1** illustre, pour trois bétons (BO et BH sont décrits dans [65] ; M25 est étudié dans [66]), l'ajustage d'une courbe continue de van Genuchten à partir des branches expérimentales de désorption (h_r de 100 % à 3 %) et d'adsorption (h_r de 3 % à 100 %). Ces dernières présentent une forte hystérésis pour une humidité relative externe h_r^{ext} supérieure à 30 %. Cette particularité est liée à la forme des pores dits en « bouteilles d'encre ». Il faut noter que les courbes calibrées de désorption et d'adsorption se coupent anormalement dans le domaine des faibles humidités relatives. Ceci indique que les fonctions de van Genuchten ne sont sans doute pas adaptées pour décrire le comportement en sorption des matériaux cimentaires pour de basses valeurs d'humidité relative, ce qui ne constitue pas en soi un problème majeur puisque l'humidité relative *in situ* ne descend guère en dessous de 30 %. En outre, on remarquera que l'ajustage de la branche d'adsorption du béton M25 est incomplet, étant donné que les données expérimentales sont en cours d'acquisition au moment de la rédaction de cet article.

figure 1
Courbes de désorption
et d'adsorption pour
les bétons BH, BO et
M25 (23 °C). Résultats
expérimentaux [65, 66]
et calibration à partir du
modèle de van Genuchten
(équation (15)).



En conditions naturelles, avec pour objectif de décrire les cycles d'humidification-séchage des bétons *in situ*, le passage d'un état d'humidification à un état de séchage (et réciproquement) est difficilement prévisible à partir des seules courbes expérimentales d'adsorption et de désorption obtenues entre 3 % et 100 % d'humidité relative, la plage de variation de h_r^{ext} s'étendant généralement au plus entre 35 % et 100 % pour un climat tempéré. Une solution erronée consisterait à passer d'une courbe à l'autre en fixant l'humidité relative, le taux de saturation du matériau pouvant varier brutalement de plus de 20 % en absolu (cf. **figure 1a** décrivant le passage de la courbe de désorption à celle d'adsorption autour de $h_r^{\text{ext}} = 40$ % pour le béton BH). Les résultats expérimentaux obtenus par Baroghel-Bouny [65, 66] indiquent en fait que le passage de la désorption à l'adsorption (réciproquement de l'adsorption à la désorption), pour une humidité relative intermédiaire supérieure à 3 % (réciproquement inférieure à 100 %), s'effectue suivant une boucle hystérétique comprise entre les courbes de désorption (100 % \rightarrow 3 %) et d'adsorption (3 % \rightarrow 100 %) (cf. **figure 1b**). Il est très délicat (voire impossible) de caractériser expérimentalement le comportement hydrique d'un matériau (relation S en fonction de h_r^{ext}) au cours des différents cycles d'humidification-séchage qu'il peut subir. De plus, la prise en compte dans les modèles d'un tel comportement hystérétique est sans aucun doute très fastidieuse, comme le soulignent d'ailleurs Duprat *et al.* [60]. Il est donc nécessaire d'introduire une simplification en ayant recours à une seule isotherme de sorption intermédiaire entre celles de désorption et d'adsorption. La solution la plus commode dans un premier temps consiste à définir chaque point de sorption en associant à un taux de saturation S donné la valeur moyenne d'humidité relative : $h_r = (h_r^{\text{ad}} + h_r^{\text{des}})/2$. De plus, il conviendrait de prendre en compte en toute rigueur une évolution du comportement en sorption sous l'action de la carbonatation qui modifie fortement la microstructure [1], point qui reste à ce stade à explorer.

Le transport des espèces ioniques en solution est décrit à partir de l'équation de Nernst-Planck auquel on adjoint un terme advectif qui exprime le mouvement d'ensemble de la phase liquide sous l'effet du gradient de pression capillaire. L'équation de Nernst-Planck comprend une partie diffusive classique. Comme les différents ions ne diffusent pas à la même vitesse, il apparaît un potentiel électrique dont le gradient tend à ralentir les espèces les plus mobiles, de sorte que le courant électrique circulant dans la solution soit nul [68-70]. La présence de ce champ électrique crée un mouvement de conduction des ions qui est proportionnel au gradient du potentiel électrique.

■ Description de l'impact de la carbonatation sur la microstructure et l'état hydrique

Le colmatage des pores au cours du processus de carbonatation est pris en compte dans le modèle, compte tenu de la réduction de porosité et de la libération d'eau libre par carbonatation, phénomènes qui ont été identifiés expérimentalement et corrélés à l'évolution de la composition chimique du matériau [3, 4, 28]. Ainsi, la réduction de porosité est décrite à partir d'un bilan de volume de la phase solide où les variations de volume molaire de Ca(OH)_2 et des C-S-H sont respectivement de 4 et 13 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (par mole de CaCO_3 formé). De plus, il a été montré que la carbonatation de Ca(OH)_2 est à l'origine d'une libération d'eau de structure sous forme d'eau libre, correspondant à une mole d' H_2O produite par mole de Ca(OH)_2 consommée.

MATÉRIAUX ÉTUDIÉS

Un béton d'ouvrage d'art réel, âgé de 16 ans, a fait l'objet d'une expertise. Les granulats sont siliceux (le sable a une origine marine essentiellement siliceuse et contient quelques traces d'argile et de calcite). Le ciment est un ciment Portland au calcaire CEM II/A-LL 42,5. Un filler siliceux et un adjuvant superplastifiant sont également incorporés à la formulation. Cet ouvrage est exposé à un climat maritime sur la côte atlantique. Un diagnostic de l'état et des causes potentielles de dégradation du béton d'enrobage a été mené. Il est notamment établi que la cause principale de détérioration de ce béton d'ouvrage est la corrosion des aciers provoquée par carbonatation [14].

Des prélèvements ont été réalisés au cœur de carottes extraites de l'ouvrage à différentes positions, afin de quantifier les indicateurs de durabilité de type « matériau » qui constituent les données d'entrée du modèle de carbonatation. Les caractéristiques physico-chimiques de ce béton d'ouvrage sont regroupées et synthétisées dans le **tableau 1** [14]. La porosité accessible à l'eau est de $16,5 \% \pm 0,4 \%$. La teneur en portlandite du béton sain est mesurée par analyses thermique et chimique, soit $0,8 \pm 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. La teneur initiale en C-S-H est estimée à partir d'un modèle d'hydratation présenté par Thiery [4] en tenant compte de la pouzzolanicité des additions minérales du ciment [71]. La perméabilité à l'eau liquide du béton, estimée par la méthode de Katz-Thompson [14, 63, 64], est de $8,1.10^{-20} \text{ m}^2$. Les paramètres de sorption λ et μ sont ceux qui caractérisent le béton M25 (cf. **figure 1**) qui s'apparente le plus au matériau étudié ici (en terme de porosité accessible à l'eau).

tableau 1
Caractéristiques de
type « matériaux »
et paramètres
environnementaux.

^(*) Calibration incomplète
des paramètres de van
Genuchten λ et μ , les
résultats expérimentaux
étant en cours
d'acquisition.

⁽¹⁾ mesure réalisée par
saturation sous vide, pesée
hydrostatique et séchage à
105 °C [72].

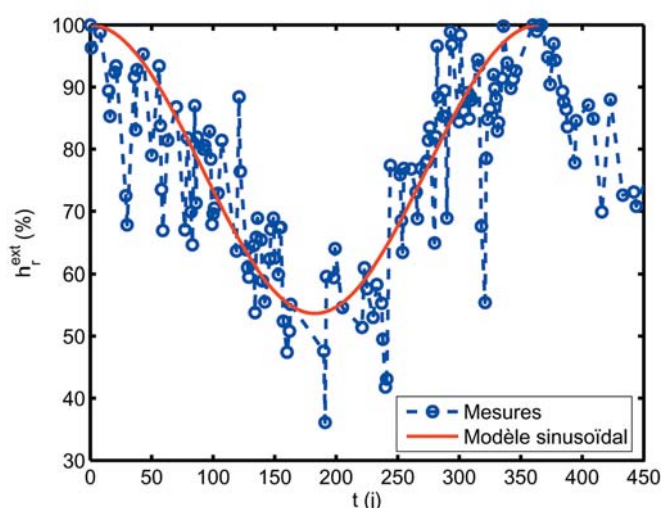
⁽²⁾ mesure réalisée par
gammadensimétrie [22].

Caractéristiques	Unités	Béton d'ouvrage (prélèvement par carottage)	Pâte de ciment CEM II/A-LL 42,5	Béton fabriqué en laboratoire
E/C	(-)	0,46	0,45	
Teneur en ciment	(kg.m ⁻³)	400	1 300	386
Résistance mécanique moyenne (28j)	(MPa)	42,9 ± 1,0	-	44,1 ± 1,4
Enrobage E	(cm)	3	-	-
Porosité ϕ (accessible à l'eau)	(%)	16,4 ± 0,4 ⁽¹⁾	37 ± 3,0 ⁽²⁾	15,0 ± 0,5 ⁽²⁾
Teneur en Ca(OH) ₂	(mol.L ⁻¹)	0,8 ± 0,2	3,5 ± 0,9	1,04 ± 0,9
Teneur en C-S-H	(mol.L ⁻¹)	0,33	2,1	0,42
Perméabilité à l'eau liquide	(m ²)	7,8 ± 0,9.10 ⁻²⁰	2 ± 0,2.10 ⁻¹⁹	4,3 ± 0,4.10 ⁻²⁰
λ (cf. équation (15))	(-)	dés. 8,65 ads. 22,06 ^(*)	dés. 5,72	dés. 8,65
μ (cf. équation (15))	(-)	dés. 0,47 ads. 0,44 ^(*)	dés. 0,44	dés. 0,47
[CO ₂] ₀	(mol.L ⁻¹)	1,6.10 ⁻⁵ Carbo. naturelle	0,02	0,02
h_r^{ext}	(%)	cf. figure 2	53 ± 5	53 ± 5

Il convient également de connaître les conditions initiales et aux limites à introduire dans le modèle. La **figure 2** présente l'enregistrement de l'humidité relative au niveau de l'ouvrage, ainsi que la simulation des fluctuations saisonnières de l'humidité relative à partir d'une courbe sinusoïdale qui

figure 2

Données météorologiques
(humidité relative
extérieure) enregistrées
sur le site de l'ouvrage
d'art. Modélisation de
l'évolution annuelle de
l'humidité relative à partir
d'une loi sinusoïdale.



vient moyenner les fluctuations journalières. La concentration en CO_2 à l'extérieur est constante et égale à $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (soit 0,04 % de fraction volumique de CO_2).

On procède également à la carbonatation accélérée d'une pâte de ciment formulée à partir du même ciment que le béton d'ouvrage (CEM II 42,5/A-LL 42,5). L'objectif est de calibrer le paramètre cinétique τ (cf. équation (12)) à partir de profils de carbonatation obtenus par analyses thermogravimétrique et chimiques [14]. Cette pâte de ciment possède un rapport E/C de 0,45. Ses caractéristiques physico-chimiques sont données dans le [tableau 1](#). La porosité globale est déterminée par gammadensimétrie ($37,0 \pm 3,0$ %). Un prétraitement par étuvage (1 mois à 45 °C) a été réalisé : le profil de taux de saturation à l'issue de cette phase a été déterminé par gammadensimétrie et fournit ainsi l'état hydrique initial du matériau avant carbonatation accélérée. La perméabilité intrinsèque à l'eau liquide et les paramètres hydriques de van Genuchten (cf. équation (15)) correspondent à ceux d'une pâte de ciment similaire étudiée par Thierry [4]. Les paramètres de van Genuchten ne sont donnés que pour la phase de désorption, la seule forme de transferts hydriques que peut subir le matériau pendant l'essai de carbonatation accélérée correspondant à du séchage (évacuation de l'eau produite par carbonatation et mise à l'équilibre avec l'humidité ambiante de l'enceinte). La carbonatation accélérée est réalisée dans une ambiance contrôlée avec une fraction molaire de CO_2 égale à 50 % et une humidité relative fixée à 63 %.

Un béton a été reformulé [14] à partir des constituants disponibles actuellement, afin que ses caractéristiques (résistance mécanique à la compression à 28 jours, porosité, etc.) soient les plus proches possible du béton d'ouvrage étudié. Les principales caractéristiques physico-chimiques de ce béton de laboratoire sont données dans le [tableau 1](#). Il a été carbonaté en conditions accélérées (les mêmes que celles employées pour la pâte de ciment). L'état hydrique du béton à l'issue du prétraitement (selon la procédure présentée dans [73, 74]) est traduit par des profils de taux de saturation déterminés par gammadensimétrie [22]. Là encore, les paramètres de sorption sont ceux qui correspondent à la courbe de désorption du matériau (en l'occurrence le béton M25 dont les caractéristiques hydriques se rapprochent le mieux de celles du béton d'ouvrage reformulé). L'objectif de cette carbonatation est de vérifier si les résultats obtenus en laboratoire par un essai accéléré peuvent être corrélés à ceux obtenus par une exposition d'un béton à un environnement naturel sur site.

ESTIMATION NUMÉRIQUE DE LA DURABILITÉ D'UN BÉTON D'OUVRAGE VIS-À-VIS DE LA CARBONATATION NATURELLE

■ Ajustement du modèle sur pâte de ciment (carbonatation accélérée)

On procède dans un premier temps à l'identification numérique du paramètre cinétique τ correspondant à la cinétique de carbonatation de la portlandite Ca(OH)_2 (cf. équation (12)). Pour ce faire, on fait concorder le profil simulé de carbonatation accélérée de Ca(OH)_2 avec le profil expérimental obtenu pour la pâte de ciment étudiée (après 14 jours de carbonatation accélérée). Le profil de carbonatation de Ca(OH)_2 est exprimé en teneur en CaCO_3 formé en quantifiant pour chaque hauteur la part de Ca(OH)_2 carbonaté par rapport à la valeur à cœur (en zone saine) [3, 4, 14, 23, 24]. Le résultat de l'ajustement est présenté sur la [figure 3](#) et correspond à un temps caractéristique τ de 1 000 s. Notons que pour une pâte de ciment de même E/C (mais de ciment différent : CEM I 52,5 PM ES CP2), Thierry *et al.* [4, 12] calibrent un temps caractéristique proche de 320 s.

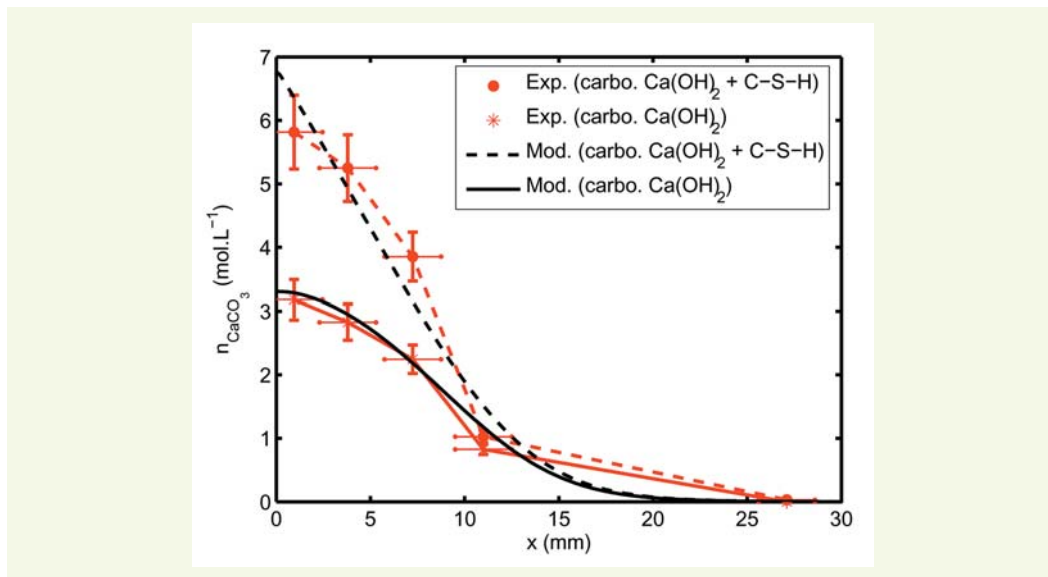
La [figure 3](#) permet également de comparer le profil expérimental de carbonatation de l'ensemble des phases hydratées avec le profil numérique correspondant. Ce profil de carbonatation est déduit en quantifiant par analyse thermogravimétrique la totalité du CaCO_3 formé par carbonatation. La différence entre les profils de carbonatation de Ca(OH)_2 et de l'ensemble des phases hydratées représente le niveau de carbonatation des C-S-H (sous l'hypothèse que l'ettringite et le monosulfate aluminé de calcium sont des phases minoritaires par rapport à Ca(OH)_2 et aux C-S-H). Il est donc possible de dissocier à partir de ces profils expérimentaux les cinétiques de carbonatation de Ca(OH)_2 et des C-S-H. Il apparaît que la cinétique de carbonatation des macrocristaux de Ca(OH)_2

est progressivement freinée au cours du processus, sans doute du fait d'une gangue de carbonates de calcium qui en limite l'accessibilité, alors que la carbonatation des C-S-H ne semble pas affectée par ce type d'effet « cinétique » [4, 24, 29].

Sur la **figure 3**, on note une bonne cohérence entre les profils simulé et mesuré, ce qui atteste d'une description satisfaisante de la carbonatation de la phase C-S-H à partir du modèle développé au LCPC. Cette concordance indique aussi que le temps caractéristique choisi de carbonatation de la phase C-S-H semble adéquat.

figure 3

Profils de carbonatation expérimentaux et simulés sur une éprouvette de pâte de ciment ($E/C = 0,45$ et ciment identique à celui du béton d'ouvrage, c'est-à-dire CEM II/A-LL 42,5). Profils de carbonatation exprimés en teneur molaire en CaCO_3 produit par la carbonatation de Ca(OH)_2 et de l'ensemble des phases hydratées (C-S-H + Ca(OH)_2). Échéance : 14 jours de carbonatation accélérée.



Le modèle de carbonatation montre que la profondeur pour laquelle le pH est égal à 9 au bout de 14 jours de carbonatation accélérée est voisine de 7 mm, valeur à comparer à la profondeur de carbonatation mesurée par pulvérisation de phénolphthaléine à la même échéance : 9 ± 1 mm.

■ Simulation de la carbonatation *in situ* du béton d'ouvrage

Dans un deuxième temps, on procède à la simulation numérique de la carbonatation naturelle du béton d'ouvrage formulé à partir d'un ciment de même référence que la pâte qui a permis l'ajustage du temps caractéristique τ . Soulignons que le ciment utilisé pour l'ouvrage provient d'un lot plus ancien de 16 années que le lot de ciment ayant servi à la fabrication de la pâte de ciment, ce qui peut être à l'origine de légers écarts de composition chimique (les analyses chimiques sont indiquées dans [14]).

Les profils de carbonatation sont calculés à deux échéances : 16 ans et 50 ans. À 16 ans, on dispose des profils expérimentaux (mesurés par analyse thermogravimétrique couplée à une analyse chimique : ATG-AC) de teneur en CaCO_3 produit par la carbonatation de la portlandite et par la carbonatation de la totalité des hydrates. Ces profils sont obtenus sur une éprouvette carottée au niveau d'un des voussoirs de l'ouvrage [14]. Ces profils sont comparés sur la **figure 4** avec ceux déduits des simulations numériques. On note une très bonne cohérence pour le profil de carbonatation de Ca(OH)_2 . Par contre, un écart notable est à signaler entre le profil expérimental de carbonatation de la totalité des hydrates et celui calculé à partir du modèle. Alors que, pour la pâte de ciment, la carbonatation de la phase C-S-H semblait relativement bien appréhendée avec ce modèle, ce défaut reflète probablement :

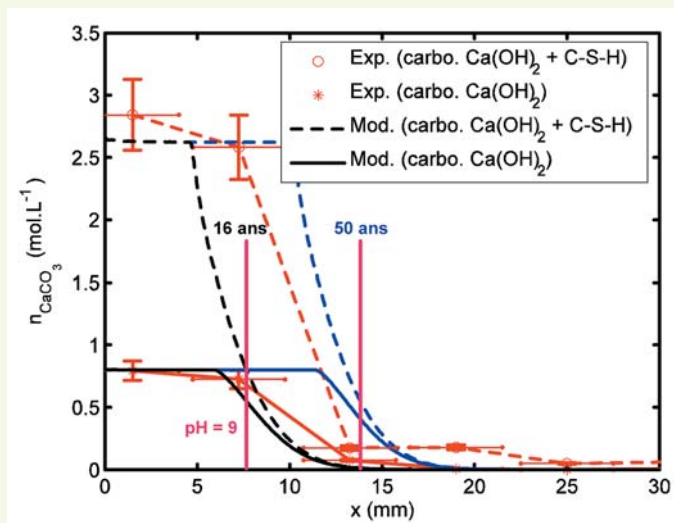
- la particularité de la phase liante utilisée dans le béton d'ouvrage qui, en plus du même ciment Portland de type CEM II que la pâte, associe un filler essentiellement siliceux [14] dont le caractère pouzzolanique, qui n'a pas été pris en compte dans le modèle, conduit à la consommation de la

portlandite et la formation de C-S-H dont la nature chimique est différente de ceux produits à partir du clinker ;

– la nature du ciment utilisé pour l'ouvrage qui, bien que portant la même référence (CEM II/A-LL 42,5) que celui utilisé dans la pâte, n'est pas extrait du même lot (16 années d'écart) et peut présenter ainsi une composition chimique légèrement différente.

figure 4

Profils de carbonatation naturelle d'un béton d'ouvrage. Profils expérimentaux et modélisés obtenus après 16 années d'exposition. Les profils de carbonatation sont exprimés en teneur molaire en CaCO_3 produit par la carbonatation de Ca(OH)_2 ou de l'ensemble des phases hydratées (C-S-H + Ca(OH)_2). Profondeurs pour laquelle le pH est égal à 9 dans le béton (calculs).

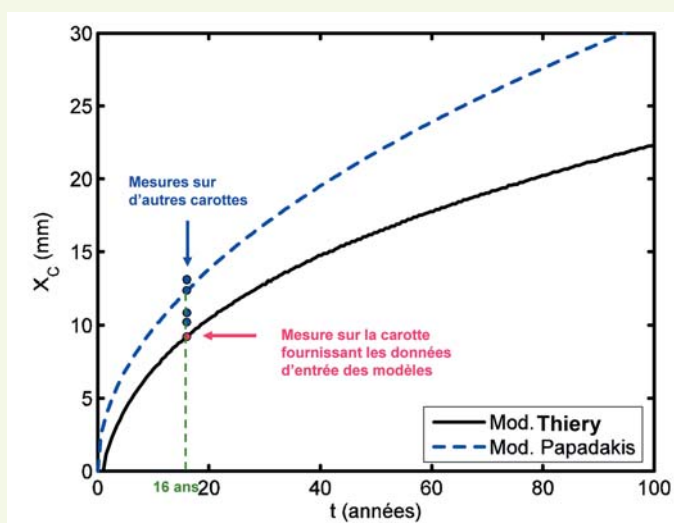


La profondeur de carbonatation calculée (qui correspond à un pH de 9) est estimée autour de 8-9 mm (**figure 4**) après 16 années de carbonatation naturelle, alors que la profondeur mesurée par projection de phénolphthaléine sur la même éprouvette qui a servi à l'obtention des profils de carbonatation par ATG-AC est de $8,3 \pm 2$ mm. C'est également cette même éprouvette qui a été utilisée pour fournir les données d'entrée du modèle (porosité estimée par gammadensimétrie et teneur en portlandite déterminée à cœur à partir du profil ATG-AC ; cf. **tableau 1**).

La **figure 5** illustre la courbe calculée de profondeur de carbonatation en fonction du temps pour le béton d'ouvrage (sur une période de 100 ans). On y ajoute également la profondeur de carbonatation simulée à l'aide du modèle de Papadakis [38-40] qui ne prend pas en compte les cycles d'humidification-séchage et les effets cinétiques qui sont liés à la formation d'une gangue de CaCO_3 autour des cristaux de Ca(OH)_2 et qui adoucissent la forme du front de carbonatation, comme cela a pu être

figure 5

Profondeur de carbonatation simulée à partir du modèle de Thiery (prise en compte des cycles d'humidification-séchage) et du modèle de Papadakis (cycles d'humidification-séchage et effets cinétiques non pris en compte). Représentation en fonction du temps. Profondeurs de carbonatation mesurées par projection de phénolphthaléine après 16 années d'exposition (mesures moyennes obtenues sur différentes carottes).



expliqué dans le paragraphe 2.3. Dans le modèle de Papadakis, le taux de saturation du béton est une valeur moyenne comprise entre la valeur maximale (hivernale) et la valeur minimale (estivale). Le coefficient de diffusion effectif dans l'équation (5) est estimé à partir de l'expression (14). Le modèle de Papadakis a été choisi pour être comparé au modèle développé au LCPC car :

- il est facilement disponible et applicable de part son caractère analytique ;
- il prédit l'évolution du front de carbonatation de manière satisfaisante, en absence de cycles d'humidification-séchage (notamment dans le cas de la carbonatation accélérée) ;
- de part sa non prise en compte des cycles d'humidification-séchage et des effets cinétiques (qui tendent à adoucir la forme du front de carbonatation), sa comparaison avec le modèle développé au LCPC doit permettre de mettre en évidence clairement l'influence de ces phénomènes dans le cas de la carbonatation naturelle.

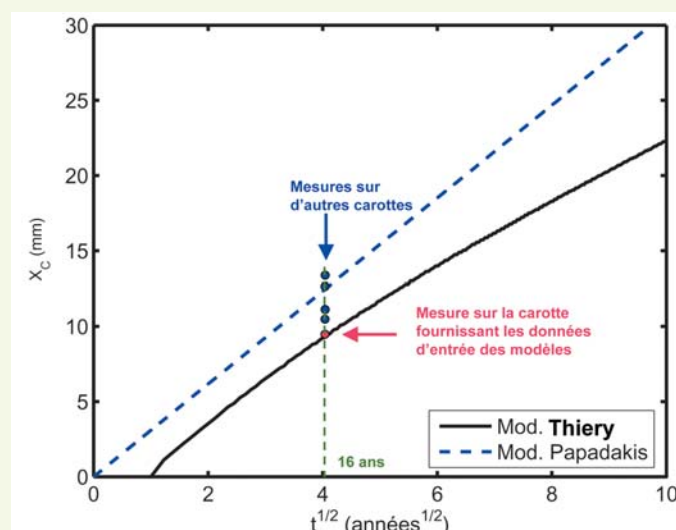
Sur la **figure 6**, les profondeurs de carbonatation simulées sont représentées en fonction de la racine carrée du temps. On observe que le modèle développé au LCPC s'éloigne légèrement d'une loi en racine carrée du temps :

- à court terme, ce qui est expliqué par les effets cinétiques pris en compte dans le modèle, notamment l'existence d'un temps d'initiation de la carbonatation (mis en évidence sur la **figure 6**) qui correspond à la durée nécessaire afin que la portlandite, à la surface de l'ouvrage, soit suffisamment consommée pour que le pH passe en dessous de 9 ;
- à long terme (au-delà de 40 ans), ce qui traduit l'influence des cycles d'humidification-séchage qui perturbent le processus de carbonatation. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux présentés, entre autres, par Meyer [75], Hamada [76] et De Ceuklaire et Van Nieuwenburg [77], et plus récemment avec les travaux remarquables de Alexander *et al.* [33]. La non prise en compte des cycles d'humidification-séchage explique que le modèle de Papadakis (en racine carrée du temps) surestime la profondeur de carbonatation, par rapport au modèle développé au LCPC. D'ailleurs, dans le cadre du projet européen Duracrete [78], la profondeur de carbonatation suit une loi en t^α avec $\alpha < 0,5$ afin de prendre en considération les conditions climatiques à la surface du béton, en particulier les cycles d'humidification-séchage.

Notons que l'adéquation satisfaisante entre les prédictions numériques du modèle et les résultats expérimentaux (profils ATG-AC et profondeur de carbonatation obtenue par projection de phénolphthaléine) indique que la description des cycles d'humidification-séchage à partir d'une loi sinusoïdale (*cf.* **figure 2**) qui masque les variabilités journalières peut tout à fait convenir. Cette

figure 6

Profondeur de carbonatation du béton d'ouvrage (carbonatation naturelle) simulée à partir du modèle de Thiery (prise en compte des cycles d'humidification-séchage) et du modèle de Papadakis (cycles d'humidification-séchage et effets cinétiques non pris en compte). Représentation en fonction de la racine carrée du temps. Profondeurs de carbonatation mesurées par projection de phénolphthaléine après 16 années d'exposition (mesures moyennes obtenues sur différentes carottes).



adéquation ne correspond pas à une phase de calibration. Celle-ci a été réalisée de manière indépendante sur une pâte de ciment en carbonatation accélérée, afin d'ajuster un temps caractéristique de réaction chimique intrinsèque au ciment.

Le modèle développé au LCPC conduit à une profondeur de carbonatation à 100 ans qui reste limitée, et notamment inférieure à 3 cm (la profondeur d'enrobage moyenne des aciers).

Les **figures 5 et 6** montrent qu'il existe une grande dispersion des profondeurs de carbonatation mesurées par pulvérisation de phénolphthaléine (de 12,7 à $8,3 \pm 2$ mm) suivant la provenance des carottages sur l'ouvrage. Cette dispersion est surtout fonction :

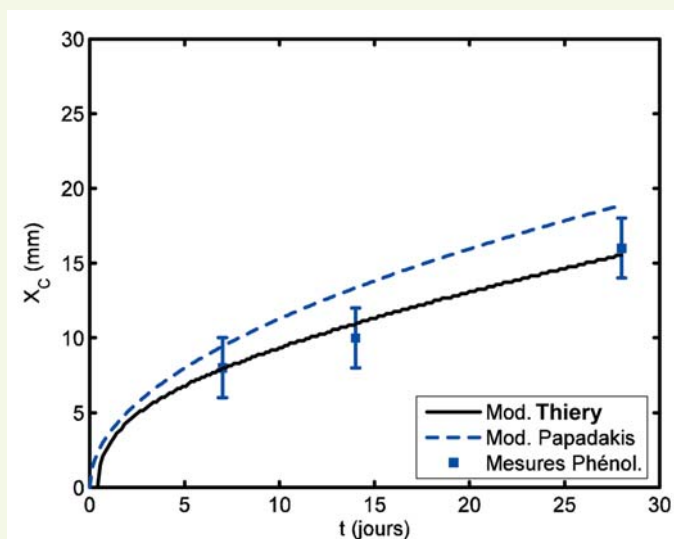
- des variations entre les différentes gâchées qui sont liées aux conditions climatiques qui peuvent être très variables lors de la mise en œuvre ;
- des écarts de formulation ;
- de l'état du béton d'enrobage qui est apparu comme localement fissuré lors des prélèvements [14].

Une prise en compte de cette variabilité *in situ* de l'état du matériau est possible à partir des approches fiabilistes qui peuvent assortir les données d'entrée des modèles de carbonatation de lois de probabilité. Le fait que le modèle de Papadakis semble mieux représenter le comportement « moyen » correspondant à l'ensemble des relevés de profondeur de carbonatation est plutôt du registre du « hasard » et ne montre nullement l'efficacité de ce modèle. Pour en évaluer la performance, il faut comparer sa prédiction avec celle fournie par le modèle proposé pour la carotte d'ouvrage qui a fourni les données d'entrée du modèle (indicateurs de durabilité : porosité, teneur en portlandite, etc.).

■ Simulation de la carbonatation accélérée du béton d'ouvrage « reformulé » : proposition d'une loi d'équivalence entre essais de carbonatation accélérée et carbonatation naturelle

La **figure 7** illustre les résultats de simulation de profondeur de carbonatation accélérée du béton reformulé en laboratoire, le ciment provenant d'un lot différent de celui utilisé pour l'ouvrage (le même que celui ayant servi pour la pâte de ciment). Ces résultats numériques sont fournis à partir du modèle développé au LCPC et du modèle de Papadakis détaillé dans le paragraphe 2.3. On ajoute également sur ce graphique les profondeurs de carbonatation déduites des mesures par pulvérisation de phénolphthaléine.

figure 7
Profondeur de carbonatation du béton d'ouvrage reformulé (carbonatation accélérée) simulée à partir des modèles de Thiery et de Papadakis. Profondeurs de carbonatation mesurées par projection de phénolphthaléine à 7, 14 et 28 jours de carbonatation accélérée.



On note une bonne cohérence entre les prédictions fournies par le modèle du LCPC et les résultats expérimentaux, ce qui indique que l'ajustement d'un temps caractéristique, à partir d'un essai accéléré sur pâte de ciment, est applicable en vue de prédire, à la fois, la carbonatation accélérée et la carbonatation naturelle du béton formulé à partir du même ciment. De plus, il convient de noter que la concordance entre la simulation numérique et les résultats de l'essai de carbonatation accélérée (profondeur de carbonatation ; cf. [figure 7](#)) est meilleure que celle obtenue entre les calculs de carbonatation naturelle et les données *in situ* (cf. [figure 5](#)). Ceci tient sans doute au fait que le même ciment est utilisé, à la fois pour réaliser la pâte de ciment et le béton reformulé. Cette remarque indique la nécessité de déterminer un point « zéro » de l'état des ouvrages d'art neufs (profils de porosité et de teneur en hydrates depuis la surface exposée par exemple) dans le cadre d'une approche performantielle de l'évaluation de la durée de vie des structures en béton armé, afin de disposer des indicateurs de durabilité initiaux servant de données d'entrée des modèles qui peuvent être ainsi utilisés *a posteriori* pour estimer la durée de vie résiduelle à un âge donné.

Notons que le modèle de Papadakis fournit une estimation satisfaisante de la profondeur de carbonatation pour des conditions accélérées, alors que, pour des conditions d'exposition naturelle, la prédiction de l'état de carbonatation du béton d'ouvrage à 16 ans était erronée, du fait de la non prise en compte dans le modèle des cycles d'humidification-séchage qui n'interviennent pas lors d'un essai accéléré.

Une « loi de passage » entre l'essai accéléré de carbonatation et la carbonatation naturelle du béton étudié peut être proposée. En réalisant l'approximation selon laquelle la profondeur de carbonatation prédite par ce modèle suit une loi en racine carrée du temps, on obtient :

- $X_c = 9,6 \cdot 10^{-6} \sqrt{t}$ (t en s et X_c en m) pour l'essai accéléré ;
- $X_c = 3,9 \cdot 10^{-7} \sqrt{t}$ pour la carbonatation naturelle.

Soit un facteur d'accélération $A = 605$, indiquant qu'un jour de carbonatation accélérée est équivalent à 605 jours d'exposition *in situ*.

Le béton M25 du projet national BHP2000 [79, 80] a été soumis à une carbonatation naturelle sur le site de vieillissement de Melun. Ce béton a fait également l'objet d'une campagne de carbonatation accélérée suivant le même protocole que celui pratiqué sur le béton d'ouvrage étudié [73, 74]. L'analyse des cinétiques de carbonatation (déduite par projection de phénophtaléine sur surface de béton fraîchement fendue) conduit à un facteur d'accélération assez proche de celui déduit de cette étude sur béton d'ouvrage, à savoir $A = 511$.

Il est évident que le calcul d'un tel facteur d'accélération A et l'établissement de ces lois de passage sont propres aux conditions de carbonatation accélérée, puisqu'ils dépendent fortement :

- du mode opératoire de carbonatation accélérée, de l'humidité ambiante de l'enceinte de carbonatation et de la concentration en CO_2 qui y règne, ainsi que du protocole de prétraitement (pour plus de détails sur les modes de prétraitement par séchage, avec ou sans contrôle d'humidité, le lecteur pourra se reporter aux travaux de Villain *et al.* [73, 74] ;
- des conditions hydriques imposées au niveau de l'ouvrage *in situ* ;
- de la porosité et de l'état d'hydratation du béton d'ouvrage (conditionnant les teneurs en hydrates), dont les conditions de mûrissement sont généralement moins favorables que celles régnant en laboratoire, expliquant notamment que la teneur en portlandite du béton d'ouvrage soit inférieure à celle du béton de laboratoire et la porosité supérieure (cf. [tableau 1](#)).

CONCLUSIONS

L'utilisation d'un modèle déterministe de carbonatation atmosphérique des bétons pour des conditions naturelles d'exposition est décrite. La mise en pratique du modèle passe par la description des cinétiques des réactions chimiques, et notamment la détermination d'un temps caractéristique de la

réaction de carbonatation qui est ajusté à partir d'un essai de carbonatation accélérée sur une pâte de ciment. Cet essai est pratiqué en contrôlant rigoureusement les conditions hydriques initiales du matériau, ainsi que la concentration en CO_2 et l'humidité relative ambiantes. On procède ensuite à la simulation numérique de la carbonatation naturelle du béton d'ouvrage formulé à partir du même ciment que la pâte servant à la calibration.

Cette procédure a été appliquée à un béton d'ouvrage, âgé de 16 ans, dont l'état « physico-chimique » (profil de teneur en portlandite, porosité, distribution poreuse, profondeur de carbonatation, etc.) a été soigneusement étudié [14]. Le suivi hygrométrique de l'atmosphère environnante est également disponible. La prédiction de l'état de carbonatation à 16 ans est cohérente avec les relevés expérimentaux obtenus sur les carottes prélevées sur site, à la fois pour les profondeurs de carbonatation mesurées par projection de phénolphthaléine et les profils de carbonatation déterminés par analyses thermogravimétrique et chimique. Un calcul a ensuite été mené pour estimer la durabilité de l'ouvrage vis-à-vis de la carbonatation à 100 ans.

Les résultats numériques obtenus indiquent que la carbonatation naturelle s'écarte d'une loi en racine carrée du temps sur le long terme (au-delà de 40 ans) sous l'effet des cycles d'humidification-séchage et des effets des cinétiques chimiques.

Il convient, pour compléter le modèle de carbonatation développé, d'intégrer l'influence de la fissuration sur la progression du phénomène. Il est établi dans la littérature, notamment par Castel *et al.* [81, 82], que la fissuration des matériaux cimentaires (sous l'effet de chargements et/ou de contraintes de traction générées par les retraits thermique, d'autodessiccation et de dessiccation) facilite la pénétration du CO_2 et peut réduire drastiquement la durée de vie des structures armées. La description géométrique de la microfissuration (en termes de densité, de largeur et de profondeur de fissures) est délicate. C'est pourquoi elle pourrait être intégrée dans des paramètres macroscopiques, tels que la porosité du matériau (dont dépendent les coefficients de diffusion effectifs du CO_2 et des ions en solution) et la perméabilité à l'eau liquide. En ce qui concerne la macrofissuration, une description géométrique directe de la fissure est indispensable, ce qui impose de mettre en œuvre numériquement les modèles sur des configurations à deux dimensions.

De plus, les fortes incertitudes qui pèsent sur la détermination des données d'entrée des modèles (indicateurs de durabilité), leur caractère aléatoire (lié à la nature hétérogène du matériau béton) et la variabilité des conditions environnementales (teneur en CO_2 dans l'atmosphère, humidité relative et température) imposent d'accompagner les modèles de carbonatation d'une démarche probabiliste qui consisterait à systématiquement assortir les prédictions d'intervalles de confiance.

Afin de tester la performance du modèle du LCPC, il conviendrait également de le comparer avec des modèles numériques, ce qui viendrait compléter la confrontation qui est menée ici avec le modèle de Papadakis.

REMERCIEMENTS

Les auteurs sont particulièrement redevables à Patrick BELIN de la division « Bétons et composites cimentaires » du LCPC pour sa relecture attentive de cet article.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 HOUST Y.F., WITTMANN F.H., Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO₂ and O₂ through hydrated cement paste, *Cement and Concrete Research*, **1994**, vol. **24**, pp. 1165-1176.
- 2 NGALA V.T., PAGE C.L., Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes, *Cement and Concrete Research*, **1997**, vol. **27**, n° 7, pp. 995-1007.
- 3 THIERY M., VILLAIN G., PLATRET G., Effect of carbonation on density, microstructure and liquid water saturation of concrete, *Proc. 9th Eng. Conf. on Advances in Cement and Concrete*, USA (Copper Mountain), **2003**, pp. 481-490.
- 4 THIERY M., Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires - Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques, Thèse de doctorat, École nationale des ponts et chaussées, **2005** (publié dans la collection ERLPC, OA52).
- 5 BAROGHEL-BOUNY V. et al., Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages - Maîtrise de la durabilité vis-à-vis de la corrosion des armatures et de l'alcali-réaction - État de l'art et guide pour la mise en œuvre d'une approche performantielle sur la base d'indicateurs de durabilité, *Association Française du Génie Civil*, **2004**.
- 6 SAETTA A.V., VITALIANI R.V., Experimental investigation and numerical modeling of carbonation process in reinforced concrete structures - Part I : theoretical formulation. *Cement and Concrete Research*, **2004**, vol. **34**, n° 4, pp. 571-579.
- 7 VAN BALEN K., VAN GENUTCHEN D., Modelling lime mortar carbonation, *Materials and structures*, **1994**, **27**, pp 393-398.
- 8 WIERIG H., Long time studies on the carbonation of concrete under normal outdoor exposure, *Proc. RILEM Seminar Hannover*, **1984**, pp. 239-249.
- 9 RICHARDSON M.G., *Fundamentals of durable reinforced concrete*, London, Spon Press, **2002**.
- 10 ACI COMMITTEE 201, *Guide to durable concrete*, ACI Manual of Concrete Practice, Farmington Hills, **2003**.
- 11 TUUTTI K., *Corrosion of steel in concrete*, Swedish Cement and Concrete Institute, Stockholm, **1982**.
- 12 THIERY M., DANGLA P., VILLAIN G., PLATRET G., MASSIEU E., DRUON M., BAROGHEL-BOUNY V., Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires, *Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées*, **2004**, **252-253**, pp. 153-187.
- 13 THIERY M., VILLAIN G., DANGLA P., Modeling and numerical simulations of concrete carbonation in accelerated and natural conditions, *Cement and Concrete Research* (soumis en **2007**).
- 14 VILLAIN G., THIERY M., PLATRET G., CLEMENT J.-L., Application d'une démarche performantielle pour évaluer la durabilité du tablier d'un grand ouvrage d'art, 15 ans après sa construction, *Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées*, **2007**, **270-271**, pp. xx-xx.
- 15 CRÉMONA C., Application des notions de fiabilité à la gestion des ouvrages existants, Association Française du Génie Civil, Presse de l'École nationale des ponts et chaussées, **2003**.
- 16 LEMAIRE M., *Fiabilité des structures*, Hermès-Lavoisier, Génie Civil (collection dirigée par Jacky Mazars), **2005**.
- 17 PARROTT L.J., *A review of carbonation in reinforced concrete*, Cement and Concrete Association, **1987**, 42 pages.
- 18 PARROTT L.J., KILLOH D.C., *Carbonation in a 36 year old in situ concrete*, Cement and Concrete Research, **1989**, vol. **19**, pp. 649-656.
- 19 RAHMAN A.A., GLASSER F.P., Comparative studies of the carbonation of hydrated cements, *Advances in Cement Research*, **1989**, vol. **2**, n° 6, pp. 49-54.
- 20 HOUST Y.F., WITTMANN F.H., Depth profiles of carbonates formed during natural carbonation. *Cement and Concrete Research*, **2002**, vol. **32**, n° 12, pp. 1923-1930.
- 21 VILLAIN G., PLATRET G., Two Experimental Methods to Determine Carbonation Profiles in Concrete, *ACI Materials Journal*, vol. **103**, n° 4, **2006**, pp. 265-271.
- 22 VILLAIN G., THIERY M., Gammadensimetry : A method to determine drying and carbonation profiles in concrete, *NDT&E International*, **2006**, vol. **39**, pp. 328-337.
- 23 VILLAIN G., THIERY M., PLATRET G., Measurement methods of carbonation profiles in concrete : thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry, *Cement and Concrete Research*, **2007**, vol. **37**, n° 7, pp. 1047-1058.
- 24 THIERY M., VILLAIN G., DANGLA P., PLATRET G., Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials : effects of the chemical kinetics, *Cement and Concrete Research*, **2007**, vol. **37**, n° 7, pp. 1047-1058.
- 25 GROVES G.W., RODWAY D.I., RICHARDSON I.G., The carbonation of hardened cement pastes, *Advances in Cement Research*, **1990**, vol. **3**, n° 11, pp. 117-125.
- 26 GROVES G.W., BROUGH A., RICHARDSON I.G., DONSON C.M., Progressive changes in the structure of hardened C₃S cement pastes due to carbonation, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1991**, vol. **11**, **74**, p. 2891-2896.
- 27 VILLAIN G., THIERY M., Impact of carbonation on microstructure and transport properties of concrete. *Proc. of 10th DBMC Conference on Durability of Building Materials and Components*, France (Lyon), **2005**, pp. 1-8.
- 28 THIERY M., VILLAIN G., PLATRET G., Effects of carbonation on the microstructure and the hygral state of cementitious materials, *Advances in Cement Research* (soumis en **2007**).
- 29 GRANDET J., *Contribution à l'étude de la prise et de la carbonatation des mortiers au contact des matériaux poreux*, thèse de doctorat es sciences physiques, université Paul Sabatier, Toulouse, **1975**.
- 30 CHAUSSEMENT T., *États des lieux et réflexions sur la carbonatation du béton armé*, ERLPC, **OA29**, **1999**, 80 pages.
- 31 BARY B., SELLIER A., Coupled moisture-carbon dioxide-calcium transfer model for carbonation of concrete, *Cement and Concrete Research*, **2004**, vol. **34**, n° 10, pp. 1859-1872.
- 32 DAIMON M., AKIBA T., KONDOR R., Through pore size distribution and kinetics of the carbonation reaction of Portland cement mortars, *Journal of the American Ceramic Society*, **1971**, vol. **54**, n° 9, pp. 423-428.

- 33 ALEXANDER M.G., MACKECHNIE J.R., YAM W., Carbonation of concrete bridge structures in three south african localities, *Cement and Concrete Composites*, **2007**, vol. **29**, n° **10**, pp. 750-759.
- 34 TSUKAYAMA R., Long Term Experiments on the Neutralization of Concrete Mixed with Fly Ash and the Corrosion of Reinforcement, *Proc. of 7th International Congressional on the Chemistry of Cement (ICCC)*, **1980**, France (Paris), vol. **3**, pp. 30-35.
- 35 PAILLERE A.-M., RAVERDY M., GRIMALDI G., Carbonation of concrete with low calcium fly ash and granulated blast furnace slag : influence of air entraining agents and freezing and thawing cycles, *Proc. of 2nd Intern. Conf. on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, **1986**, Espagne (Madrid), Ed. MALHOTRA V.M., pp. 541-562.
- 36 ROPER H., KIRBY G., BAWEJA D., Long term durability of blended cement concretes in structures, *Proc. of 2nd Intern. Conf. on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, **1986**, Espagne (Madrid), Ed. MALHOTRA V.M., pp. 463-482.
- 37 SKJOLSVOLD O., Carbonation depths of concrete with and without condensed silica fume, *Proc. of 2nd Intern. Conf. on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, **1986**, Espagne (Madrid), Ed. MALHOTRA V.M., pp. 1031-1048.
- 38 PAPADAKIS V.G., VAYENAS C.G., FARDIS M.N., A reaction engineering approach to the problem of concrete carbonation, *AIChE*, **1989**, vol. **35**, n° **10**, pp. 1639-1650.
- 39 PAPADAKIS V.G., VAYENAS C.G., FARDIS M.N., Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete, *ACI materials journal*, **1991**, vol. **88**, n° **2**, pp. 186-196.
- 40 PAPADAKIS V.G., VAYENAS C.G., FARDIS M.N., Experimental investigation and mathematical modeling of the concrete carbonation problem, *Chemical Engineering Science*, **1991**, vol. **46**, n° **5/6**, pp. 1333-1338.
- 41 MILLINGTON R.J., *Gas diffusion in porous media*, Science 130, **1959**, pp. 100-102.
- 42 THIERY M., BAROGHEL-BOUNY V., BOURNETON N., VILLAIN G., STEFANI C., Modélisation du séchage des bétons : analyse des différents modes de transfert hydrique, *Revue Européenne de Génie Civil*, **2007**, vol. **11**, n° **5**, pp. 541-577.
- 43 SAETTA A.V., SCHREFLER B.A., VITALIANI R., The carbonation of concrete and the mechanism of moisture, heat and carbon dioxide flow through porous materials, *Cement and Concrete Research*, **1993**, vol. **23**, n° **4**, pp. 761-772.
- 44 SAETTA A.V., SCHREFLER B.A., VITALIANI R., 2-D model for carbonation and moisture /heat flow in porous materials, *Cement and Concrete Research*, **1995**, vol. **25**, n° **8**, pp. 1703-1712.
- 45 STEFFENS A., DINKLER D., AHRENS H., Modeling carbonation for corrosion risk prediction of concretes structures, *Cement and Concrete Research*, **2002**, vol. **32**, pp. 935-941.
- 46 SAETTA A.V., VITALIANI R., Experimental investigation and numerical modeling of carbonation process in reinforced concrete structures - Part II : practical applications, *Cement and Concrete Research*, **2005**, vol. **34**, n° **4**, pp. 958-967.
- 47 ISHIDA T., MAEKAWA K., Modeling of pH profile in pore water based on mass transport and chemical equilibrium theory, *Concrete Library of JSCE*, **2000**, vol. **47**, n° **648**, pp. 131-146.
- 48 SAEKI T., OHGA H., NAGATAKI S., Mechanism of carbonation and prediction of carbonation process of concrete, *Concrete Library of JSCE*, **1991**, vol. **12**, n° **414**, pp. 23-36.
- 49 MAEKAWA K., ISHIDA T., Modeling of structural performances under coupled environmental and weather actions, *Materials and Structures / Matériaux et Constructions*, **2002**, vol. **35**, pp. 591-602.
- 50 ADENOT F., *Durabilité des bétons : caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment*, thèse de doctorat, université d'Orléans, **1992**.
- 51 BARY B., MÜGLER C., Simplified modelling and numerical simulations of concrete carbonation in unsaturated conditions, *REGC*, **2006**, vol. **9/10**, pp. 1049-1072.
- 52 THIERY M., DANGLA P., VILLAIN G., PLATRET G., Modélisation du processus de carbonatation des bétons, *actes des journées des Sciences de l'ingénieur du réseau des LPC*, Dourdan (France), Ed. LCPC, **2003**, pp. 403-408.
- 53 ISGOR O.B., RAZAQPUR A.G., Finite element modeling of coupled heat transfer, moisture transport and carbonation processes in concrete structures, *Cement and Concrete Composites*, **2004**, vol. **26**, pp. 57-73.
- 54 MIRAGLIOTTA R., *Modélisation des processus physicochimiques de la carbonatation des bétons préfabriqués - Prise en compte des effets de parois*, thèse de doctorat, université de La Rochelle, **2000**.
- 55 THIERY M., DANGLA P., VILLAIN G., PLATRET G., Modelling of coupled CO₂-H₂O-ions transports and chemical reactions of carbonation in concrete, *Proc. Poromechanics - Biot Centennial (1905-2005)*, USA, Oklahoma City (OK), Ed. Abousleiman, Cheng et Ulm, **2005**, pp. 807-812.
- 56 THIERY M., DANGLA P., VILLAIN G., PLATRET G., A prediction model for concrete carbonation based on coupled CO₂-H₂O-ions transfers and chemical reactions, *Proc. of 10th DBMC, Conference on Durability of Building Materials and Components*, Lyon, Ed. Burn S, CSTB, **2005**, pp. 1-8.
- 57 THIERY M., État de l'art sur les modèles de carbonatation atmosphérique du béton armé - Exemple du modèle du LCPC, *Séminaire scientifique et technique « Indicateurs de durabilité » organisé dans le cadre de la clôture des travaux du groupe de l'Association Française de Génie Civil « Conceptions des bétons en vue d'une durée de vie donnée des ouvrages - Indicateurs de durabilité »*, sous la direction de V. BAROGHEL-BOUNY, **19 mai 2006**, Grande Arche de la Défense, Paris.
- 58 THIERY M., BAROGHEL-BOUNY V., VILLAIN G., DANGLA P., Numerical modeling of concrete carbonation based on durability indicators, *Proc. of 7th CANMET/ACI on Durability of Concrete*, Canada, Montréal, Ed. Malhotra, V. M. American Concrete Institute, SP-234, **2006**, pp. 765-780.
- 59 JUVEKAR A., SHARMA M.M., Absorption of CO₂ in a suspension of lime, *Chem. Engng. Sci.*, **1973**, vol. **28**, pp. 825-837.
- 60 DUPRAT F., SELLIER A., NGUYEN X. S., Incidence de l'incertitude de l'état hydrique du béton sur la carbonatation : approche probabiliste, *actes de conférence : Propriétés de transfert des géomatériaux « Transfert 2006 »*, École centrale de Lille, 1 et 2 février **2006**.

- 61 MAINGUY M., COUSSY O., BAROGHEL-BOUNY V., Role of air pressure in drying of weakly permeable materials, *Journal of Engineering Mechanics*, **2001**, vol. **88**, 2, pp. 186-196.
- 62 BAROGHEL-BOUNY V., THIERY M., BARBERON F., COUSSY O., VILLAIN G., Assessment of transport properties of cementitious materials : a major challenge as regards durability ?, *Revue Européenne de Génie Civil*, **2007**, vol. **11**, Transferts dans les géomatériaux, pp. 671-696.
- 63 KATZ A., THOMPSON A., Quantitative prediction of permeability in porous rock, *Physical Review B*, **1986**, vol. **34**, 11, pp. 8179-8181.
- 64 THIERY M., VILLAIN G., JAAFAR W., Estimation de la perméabilité des matériaux cimentaires par porosimétrie au mercure, *Bulletin du Groupe Francophone d'Humidimétrie et transferts en Milieux Poreux (GFHN)*, **2003**, vol. **49**, pp. 139-144.
- 65 BAROGHEL-BOUNY V., *Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons. Méthodes, analyses et interprétations*, Ed. Laboratoire central des ponts et chaussées, Paris, **1994**, 468 pages.
- 66 BAROGHEL-BOUNY V., Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials. Part I : Essential tools for analysis of typical behaviour and its relation to the pore structure, *Cement and Concrete Research*, **2007**, vol. **37**, n° 3, pp. 438-454.
- 67 VAN GENUCHTEN M.Th., A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils, *Soil Science Society of America Journal*, **1980**, vol. **44**, pp. 892-898.
- 68 TRUC O., OLLIVIER J.-P., NILSSON L.O., Numerical simulation of multi-species transport through saturated concrete during a migration test - MsDiff code, *Cement and Concrete Research*, **2000**, vol. **30**, pp. 1581-1592.
- 69 TRUC O., OLLIVIER J.-P., NILSSON L.O., Numerical simulation of multi-species diffusion, *Materials and Structures/Matériaux et Construction*, **2000**, vol. **33**, pp. 566-573.
- 70 SNYDER K.A., MARCHAND J., Effect of speciation on the apparent diffusion coefficient in non reactive porous systems, *Cement and Concrete Research*, **2001**, vol. **31**, pp. 1837-1845.
- 71 PAPADAKIS V.G., FARDIS M.N., VAYENAS C.G., Hydration and carbonation of pozzolanic cements, *A.C.I. Materials Journal*, **1992**, vol. **89**, n° 2, pp. 119-130.
- 72 AFPC-AFREM, *Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité*, compte rendu des journées techniques AFPC-AFREM « Durabilité des Bétons », 11-12 décembre **1997**, Toulouse, France, 283 pages.
- 73 VILLAIN G., Carbonatation accélérée des bétons : nouvelles procédures de préconditionnement et d'essai proposées par les Laboratoires des ponts et chaussées, In : Durabilité du béton armé et de ses constituants : maîtrise et approche performantielle - Bilan de quatre années de recherche et méthodes d'essai, ERLPC, série Ouvrages d'Art, Ed. par V. Baroghel-Bouny, G. Villain et M. Thiery, LCPC Paris, à paraître en **2008**, 8 pages.
- 74 VILLAIN G., COCHET D., OLIVIER G., THIERY M., Vers un mode opératoire performant et discriminant de carbonatation accélérée des bétons pour ouvrage d'art, *Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées*, **2007**, **267**, pp. 63-78.
- 75 MEYER A., Investigation on the carbonation of concrete, *Proc. of 5th International Symposium on Cement Chemistry*, Ed. The Cement Association of Japan, **1968**, pp. 394-401.
- 76 HAMADA M., Neutralization (carbonation) of concrete and corrosion of reinforcing steel, *Proc. of 5th International Symposium on Cement Chemistry*, Ed. The Cement Association of Japan, **1968**, pp. 343-369.
- 77 DE CEUKLAIRE L., NIEUWENBURG D.V., Accelerated carbonation of a blast-furnace cement concrete. *Cement and Concrete Research*, **1993**, **23**, 2, pp. 442-452.
- 78 DURACRETE, Probabilistic performance based on durability design of concrete structure, **1999**, Brit Euram Project n° 1347.
- 79 DE LARRARD F., BAROGHEL-BOUNY V., Vieillissement des bétons en milieu naturel : une expérimentation pour le XXI^e siècle. I - Généralités et caractéristiques mécaniques initiales des bétons, *Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées*, **2000**, **225**, pp. 51-65.
- 80 BAROGHEL-BOUNY V., GAWSEWITCH J., BELIN P., OUNOUGHI K., ARNAUD S., OLIVIER G., BISSONNETTE B., Vieillissement des bétons en milieu naturel : une expérimentation pour le XXI^e siècle - IV Résultats issus des prélèvements effectués sur les corps d'épreuve de différents sites aux premières échéances de mesure, *Bulletin des laboratoires de ponts et chaussées*, **2004**, **249**, pp. 49-100.
- 81 CASTEL A., FRANÇOIS R., ARLIGUIE G., Effect of loading on carbonation penetration in reinforced concrete elements, *Cement and Concrete Research*, **1991**, vol. **29**, pp. 561-565.
- 82 CASTEL A., ARLIGUIE G., CHAUSSADENT T., BAROGHEL-BOUNY V., La microfissuration superficielle a-t-elle une influence sur la profondeur de carbonatation des bétons ? *Revue Française du Génie Civil*, **2001**, vol. **5**, n° 2-3, pp. 231-248.